

JP2003-165813

[Scope of claims for the patent]

[Claim 3]

The method for producing methyl methacrylate-trifluoromethylacrylate acid copolymer ultrafine particles which comprises subjecting α -methyl methacrylates and α -trifluoromethylacrylate acids to radical polymerization in supercritical carbon dioxide at a pressure not lower than 7 MPa.

**METHYL METHACRYLATE-TRIFLUOROMETHYLACRYLIC ACID
COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

Patent Number: JP2003165813

Publication date: 2003-06-10

Inventor(s): SAWAGUCHI TAKASHI; OCHI KENJI; YANO SHOICHIRO; TODA ATSUSHI;
KONAKAWA KISEI; TOKIYODA KAZUHIKO

Applicant(s): UNIV NIHON;; TOSOH F-TECH INC

Requested
Patent: ☐ JP2003165813Application
Number: JP20010295548 20010927Priority Number
(s):

IPC

Classification: C08F220/14; C08F2/00; C08F2/04; C08F220/22

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a methyl methacrylate-trifluoromethylacrylic acid copolymer having a new structure, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This method for producing the methyl methacrylate- trifluoromethylacrylic acid copolymer comprises subjecting α -methyl methacrylate and α -trifluoromethylacrylic acid to radical polymerization in supercritical carbon dioxide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-165813
(P2003-165813A)

(43) 公開日 平成15年6月10日 (2003.6.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード* (参考)
C 0 8 F 220/14		C 0 8 F 220/14	4 J 0 1 1
2/00		2/00	Z 4 J 1 0 0
2/04		2/04	
220/22		220/22	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-295548 (P2001-295548)
(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)
(31) 優先権主張番号 特願2001-286335 (P2001-286335)
(32) 優先日 平成13年9月20日 (2001.9.20)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 899000057
学校法人日本大学
東京都千代田区九段南四丁目8番24号
(71) 出願人 591180358
東ソー・エフテック株式会社
東京都中央区京橋三丁目2番4号
(72) 発明者 澤口 孝志
東京都千代田区神田駿河台1-8-14 日
本大学理工学部内
(74) 代理人 100091731
弁理士 高木 千嘉 (外2名)

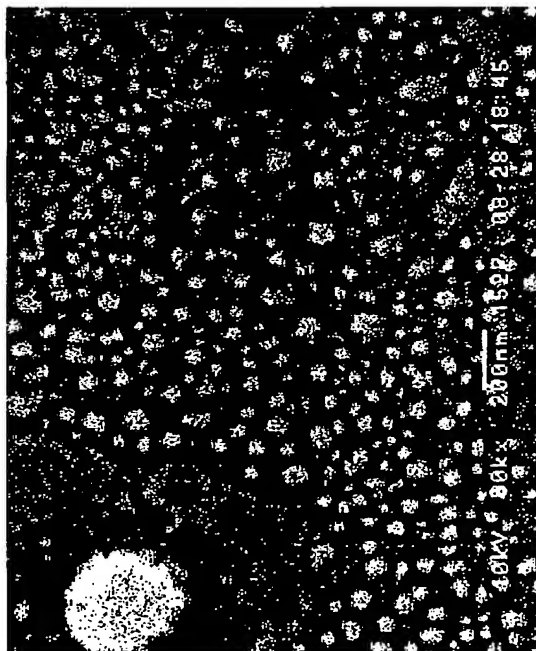
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチルメタクリレートトリフルオロメチルアクリル酸共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規な構造を有するメチルメタクリレートトリフルオロメチルアクリル酸共重合体およびその製造方法を提供する。

【課題解決手段】 本発明は、 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とを超臨界二酸化炭素中でラジカル重合させることによりメチルメタクリレートトリフルオロメチルアクリル酸共重合体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とからなる共重合体。

【請求項2】 超臨界二酸化酸素中で、 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させて、メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体を製造する方法。

【請求項3】 超臨界二酸化酸素中で、少なくとも7 MPa以上の圧力下で α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させて、超微粒子メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メチルメタクリレートと、トリフルオロメチルアクリル酸をモノマーとする共重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からポリメチルメタクリレート（以下「PMMA」とする）は、その透明性や機械強度の点で優れていることから種々の分野で広く使用されてきた。かかるPMMAの諸性質を変えるべくメチルメタクリレート（以下「MMA」とする）と他の種々のメタクリレート類似モノマーとの共重合体も数多く知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、MMAとTFMAとからなる新規共重合体及びその製造方法を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】このように従来公知のPMMAの物性、特に機械的または光学的な物性を大きく変え得る共重合体用モノマーとして、フッ素で置換されたアクリル酸モノマーが考えられる。しかしながらトリフルオロメチルアクリル酸（以下「TFMA」とする）自体は通常のラジカル反応では重合体は得られないことも知られている。

【0005】本発明者等はこのような興味ある物性を示すであろう、MMAとTFMAとからなる共重合体を得ることを目的として鋭意研究し、超臨界二酸化酸素中で、 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させることにより、メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体を得られることを見出し本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明は、新規なメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体に関する。また本発明は、超微粒子のメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体に関する。

【0007】さらには、本発明は、超臨界二酸化酸素中で、少なくとも7 MPa以上の圧力下で α -メチルメ

タクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させて、超微粒子メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体を製造する方法に関する。

【0008】なお、本発明にかかるメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体には、種々の立体規則性を有するそれぞれの重合体を含むものである。具体的には、シンジオタクチックから、ランダム、さらにはアイソタクチックの立体規則性に富んだ重合体である。

【0009】さらには、本発明にかかるメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体には、約140～156℃にそのT_gを有することを特徴とする重合体を含むものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態に即して詳細に説明する。

メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体

本発明にかかるメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体はメチルメタクリレートと、トリフルオロメチルアクリル酸とをモノマーとする新規な重合体である。また、本発明にかかるメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体の分子量（M_n）、および分子量分布（M_w/M_n）は、以下で説明する重合条件により1000～300000、および1.4～2.6の範囲である。また、本発明にかかるメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体のTFMAモノマーの存在比も重合条件で制御することができ、約30モル%まで可能である。

【0011】さらに、本発明にかかるメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体の立体規則性については共重合体のTFMAモノマーの存在比によって、シンジオタクチックリッチな立体規則性を示す重合体から、ランダムな立体規則性を示す重合体、さらにはアイソタクチックリッチな立体規則性に富んだ重合体にする制御が可能である。かかるミクロな立体規則性は、従来のNMR（¹H、¹³C）により容易に決定される。具体的にはPMMAの¹H-NMRで α -メチルのシグナル相対強度比（mm、mr、rr）と、¹³C-NMRのカルボニル基（エステルとカルボン酸の）のシグナルの相対強度から求めることができる。

【0012】また、メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体はそのT_gを有しPMMAが約129℃であるのに対し、約10度以上高くなる傾向のあり、TFMAモノマーの含有量が多くなるとより高くなる。

【0013】メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体の形状

また、本発明のメチルメタクリレート-トリフルオロメ

10

30

40

50

チルアクリル酸共重合体は以下説明するように種々の重合条件に依存して、生成物として不定形状から、非常に細かい粒子からなる微粒子形状を示す。かかる微粒子形状の重合体は、図1に示すように球状を呈しかつその直径はナノオーダーである。

【0014】メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体の製造方法

本発明にかかる新規なメチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体は、超臨界二酸化炭素を溶媒とし2つのモノマを共存させ、通常のラジカル重合開始剤を用いて重合反応をさせて得られる。さらに、反応に使用するモノマも存在比を0~100まで任意に変えることができるが、MMAが100%の場合、通常の反応で得られるPMMAと実質的に同じ重合体（シンジオタクチックリッチ）が得られる。一方、TFMAが100%の場合には重合反応は進行しない。

【0015】使用可能なラジカル開始剤は特に制限されないが、反応開始温度が40~80℃程度が好ましいことから、例えばAIBNの使用が可能である。重合反応温度も特に限定されないが、40~80℃が好ましく、特に60℃付近が好ましい。反応はその圧力により大きく影響を受ける。超臨界二酸化炭素であれば、少なくとも7MPa、より好ましくは9MPa以上である。特に、微粒子状の重合体を得るにはより高い圧力（9MPa以上、好ましくは12MPa）であるほうが好ましい。

【0016】反応装置には特に制限はないが、上の反応条件が設定できるものであればよい。通常はハステロイ製の円筒筒状の反応容器であり、カートリッジ型の温度調節装置、また攪拌装置がついてるものが好ましい。反応装置の容量の特に制限はない。

【0017】反応時間は適当なモニタ手段により反応をモニタすることで最適化できる。具体的には24~72時間程度である。反応はラジカル重合開始剤が分解する温度付近で行う。例えばAIBNでは約60℃である。一定時間経過のち、温度を下げ、反応を停止させる。後、二酸化炭素を除き生成物を得る。有機溶媒等で洗浄して最終重合体を得る。収率は50~95%程度である。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例で物理的性質の測定には以下の装置及び条件を用いた。

¹H-NMR：日本電子(株)製、AL400MHz-NMRスペクトロメータ（共鳴周波数、399.65MHz）。重合体は重THF中、測定温度は室温で測定。

¹³C-NMR：日本電子(株)製、ECP500MHz-NMRスペクトロメータ（共鳴周波数、500.16MHz）。重合体は重THF中、測定温度は室温で測定。

Tg：セイコー電子工業(株)製のTG/DTG6200熱量分析計。窒素気流中(100ml/min)で、昇温速度10℃/minで測定。

GPC：東ソー製HLC-8220GPC/HT高温ゲル浸透クロマトグラフ。試料濃度0.1w/v%、溶媒THF、測定温度40℃、流量1000μl/minで測定。屈折率：(株)ATAGO製精密アッペ屈折計3T。室温で測定。

【0019】（実験）攪拌装置とカートリッジ型加熱装置を備えた、直径4cm、96mlの容量のハステロイ製円筒筒状の反応容器（最高使用温度400℃、最高使用圧力40MPa）を反応温度である60℃に加熱してから、メチルメタクリレート（4.005g、関東化学(株)社製一級試薬）を蒸留して重合禁止剤を取り除いたものと、2-（トリフルオロメチル）アクリル酸（1.401g、エフテック(株)社製）、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（0.082g、和光純薬工業(株)社製）を予熱器で60℃まで加熱した二酸化炭素（昭和炭酸(株)製純度99.99%）と共に種々の圧力（7、9MPa）まで封入し、約24時間攪拌しつつ反応を行った後、温度を下げて反応を停止させた。また、仕込みTFMA組成比が60%を超える場合は反応セルに直接、試料を導入して二酸化炭素で置換を行なう。

【0020】二酸化炭素をTHF中でバブリングさせながら除き、生成したポリマを得た。必要な場合はTHFで溶解し、ヘキサンで再沈殿させたのち分別回収し、真空加温して乾燥した。

【0021】表1に、種々の条件で行った重合反応の結果をまとめた。

【表1】

表 1

反応条件		熱特性	光特性	分子量特性		¹ H-NMR強度比			¹³ C-NMR強度比	
TFMA 濃度 %	圧力 MPa	T _g /°C	屈折率 nD	Mn ×10 ⁴	分散度	mm %	mr %	rr %	MMA %	TF MA %
0	7	128.5		187	1.48	2.8	33.5	63.6	100.0	0.0
5	7	138.0		231	1.44	4.4	38.9	58.8	98.2	1.8
10	7	141.0		282	1.50	8.5	40.2	51.4	91.9	8.1
20	7	149.5		5.14	2.52	12.9	46.4	41.7	85.8	14.2
50	7	154.7		1.28	1.44	29.2	46.4	24.4	79.8	20.2
70	7	151.8		1.52	1.20	47.1	47.8	5.2	66.1	33.9
0	9	129.0	1.4873	103	1.67	2.1	33.2	64.6	100.0	0.0
5	9	136.7	1.4856	241	2.05	3.7	36.7	59.5	96.2	3.8
10	9	141.3	1.4830	209	2.02	10.4	40.3	49.3	90.7	9.3
20	9	149.5	1.4792	3.92	1.71	14.4	48.9	36.6	83.1	16.9
50	9	155.9	1.4710	3.09	1.43	30.6	51.7	17.7	69.4	30.6
70	9	141.4		1.56	1.28	34.5	50.2	15.2	66.4	33.6

【0022】

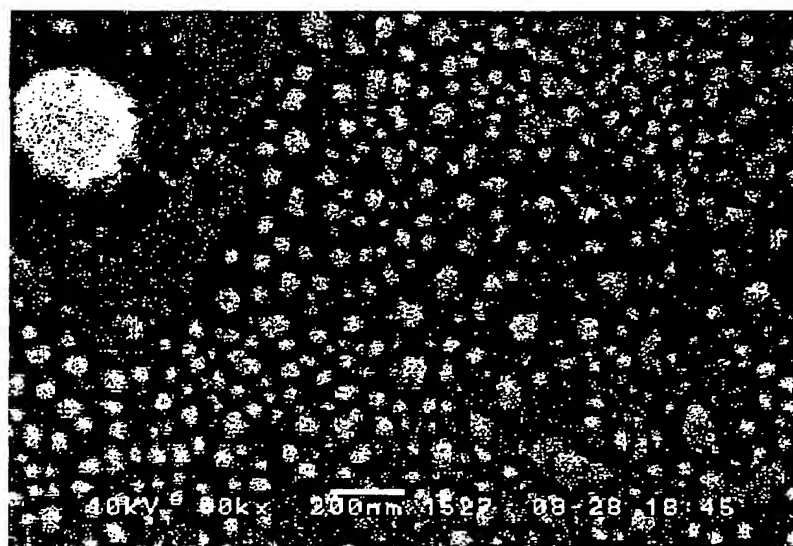
【発明の効果】本発明により、 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とを超臨界二酸化炭素中でラジカル重合させることによりメチルメタクリレートトリフルオロメチルアクリル酸共重合体を*

*得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】微粒子状のメチルメタクリレートトリフルオロメチルアクリル酸共重合体を示す電子顕微鏡写真である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成13年10月10日(2001. 10. 10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とからなる共重合体。

【請求項2】 超臨界二酸化炭素中で、 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させて、メチルメタクリレートトリフルオロメチルアクリル酸共重合体を製造する方法。

【請求項3】 超臨界二酸化炭素中で、少なくとも7 MPa以上の圧力下で α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させて、超微粒子メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体を製造する方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明者等はこのような興味ある物性を示すであろう、MMAとTFMAとからなる共重合体を得ることを目的として鋭意研究し、超臨界二酸化炭素中で、 α -メチルメタクリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させることにより、メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体が得られることを見出し本発明を完成した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】さらには、本発明は、超臨界二酸化炭素中で、少なくとも7 MPa以上の圧力下で α -メチルメタ*

*クリレートと、 α -トリフルオロメチルアクリル酸とをラジカル重合させて、超微粒子メチルメタクリレート-トリフルオロメチルアクリル酸共重合体を製造する方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】（実験）攪拌装置とカートリッジ型加熱装置を備えた、直径4 cm、96 mlの容量の Hastelloy 製円筒筒状の反応容器（最高使用温度400℃、最高使用圧力40 MPa）を反応温度である60℃に加熱してから、メチルメタクリレート（4.005 g、関東化学（株）社製一級試薬）を蒸留して重合禁止剤を取り除いたものと、2-（トリフルオロメチル）アクリル酸（1.401 g、エフテック（株）社製）、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（0.082 g、和光純薬工業（株）社製）を予熱器で60℃まで加熱した二酸化炭素（昭和炭酸（株）製純度99.99%）と共に種々の圧力（7、9 MPa）まで封入し、約24時間攪拌しつつ反応を行った後、温度を下げて反応を停止させた。また、仕込みTFMA組成比が60%を超える場合は反応セルに直接、試料を導入して二酸化炭素で置換を行なう。

フロントページの続き

(72)発明者 越智 健二

東京都千代田区神田駿河台1-8-14 日
本大学理工学部内

(72)発明者 矢野 彰一郎

東京都千代田区神田駿河台1-8-14 日
本大学理工学部内

(72)発明者 戸田 篤志

埼玉県所沢市若狭2-2605-27

(72)発明者 粉川 喜靖

千葉県市川市新浜1-15-14 サマセット
ハイツ202

(72)発明者 常世田 和彦

山口県新南陽市古市2丁目7番地20号
Fターム(参考) 4J011 AA05 AA07 AA08 AB04 HA01

HB04 HB22

4J100 AJ03Q AL03P BB18Q CA04

CA11 CA12 DA01 DA04 DA25

EA05 FA03 FA19 FA29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.